

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年10月24日

出願番号
Application Number: 特願2002-310210
[ST. 10/C]: [JP 2002-310210]

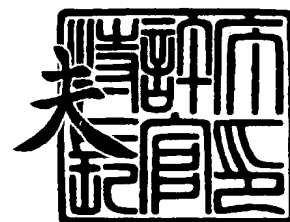
出願人
Applicant(s): 戸田工業株式会社



2003年11月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3090500

【書類名】 特許願
【整理番号】 F1241
【あて先】 特許庁長官殿
【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市明治新開 1 番 4 戸田工業株式会社大竹創造センター内

【氏名】 志茂 伸哉

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市明治新開 1 番 4 戸田工業株式会社大竹創造センター内

【氏名】 青木 功荘

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市明治新開 1 番 4 戸田工業株式会社大竹創造センター内

【氏名】 桜井 洋光

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市明治新開 1 番 4 戸田工業株式会社大竹創造センター内

【氏名】 植本 真次

【特許出願人】

【識別番号】 000166443

【氏名又は名称】 戸田工業株式会社

【代表者】 戸田 俊行

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001029

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 鉄系黒色粒子粉末及び該鉄系黒色粒子粉末を含有する黒色トナー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 FeTiO_3 — Fe_2O_3 固溶体又は FeTiO_3 — Fe_2O_3 固溶体と Fe_3O_4 — γ - Fe_2O_3 固溶体との混合組成からなる鉄系黒色粒子粉末であり、該鉄系黒色粒子粉末の Ti 含有量が全 Fe に対して Ti 換算で 10.0～40.0 原子%であり、飽和磁化値が 5～40 Am^2/kg であり、黒色度 L^* 値が 6～13 であり、平均粒子径が 0.04～0.24 μm であることを特徴とする鉄系黒色粒子粉末。

【請求項 2】 0.1～20 重量%の青色顔料を含有する請求項 1 記載の鉄系黒色粒子粉末。

【請求項 3】 請求項 1 又は請求項 2 記載の鉄系黒色粒子粉末を用いることを特徴とする黒色トナー。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【産業上の利用分野】**

本発明は、黒色度に優れると共に、可及的に磁化値が低い鉄系黒色粒子粉末を提供する。

【0002】

本発明に係る非磁性黒色粒子粉末は、黒色を呈する顔料及び塗料、樹脂組成物の着色用材料等として使用することができ、殊に、非磁性黒色トナーに用いた場合には、黒色度に優れ、しかも磁化値が低い黒色トナーを提供することができる。

【0003】**【従来の技術】**

マグネタイト粒子粉末、イルメナイト粒子粉末、カーボンブラック等の黒色顔料は、塗料用、印刷インク用、化粧品用、ゴム・樹脂組成物用等の着色剤として古くから汎用されている。

【0004】

特に、マグネタイト粒子粉末等の黒色磁性酸化鉄粒子粉末を樹脂中に混合分散させた複合体粒子は、電子写真用現像剤として用いる磁性トナーに多用されている。

【0005】

近時、レーザービームプリンターやデジタル複写機の高速度化及び高画質化に伴って、現像剤である黒色トナーの特性向上が強く要求されており、その為には、黒色トナーが十分な黒色度を有していることが強く要求される。

【0006】

更に、近年では、フルカラー化が進められており、対応するプリンターや複写機としては非磁性トナーが用いられている。

【0007】

そこで、黒色トナーにおいても、非磁性又は可及的に磁化値が小さく、現在のシステムに適合できる黒色非磁性トナーが要求されている。

【0008】

上述した通り、黒色非磁性トナーの諸特性の向上は強く要求されているところである。黒色非磁性トナーは、殊に、トナー中に含有する黒色顔料が、現像特性に大きく影響することが知られており、黒色非磁性トナーの諸特性と黒色非磁性トナー中に混合分散されている黒色顔料の諸特性とは密接な関係があり、黒色非磁性トナーに用いられる黒色顔料についても、更に一層の特性改善が強く望まれている。

【0009】

即ち、黒色度に優れた黒色非磁性トナーを得るためには、黒色粒子粉末が十分な黒色度を有し、分散性がより優れていることが要求されている。さらに、現行の非磁性トナーを用いるシステムに適合させるためには、黒色粒子粉末としても、非磁性又は可及的に磁化値が低い粒子粉末が要求されている。

【0010】

一方、カーボンブラックは非磁性ではあるが、粒子サイズが平均粒子径 $0.05 \sim 0.05 \mu\text{m}$ 程度の微粒子粉末であるため、ビヒクル中や樹脂組成物中への分散が困難であり、また、かさ密度が 0.1 g/cm^3 程度とかさ高い粉末で

あるため、取り扱いが困難で、作業性が悪いことが知られている。

【0011】

そこで、黒色度に優れるとともに磁化値が可及的に低い黒色粒子粉末が要求されている。

【0012】

黒色を呈した鉄系粒子粉末として、水熱処理することによって得られたイルメナイト粒子粉末（特許文献1）、 Fe_2TiO_5 と $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeTiO}_3$ 固溶体との混合組成からなる黒色顔料（特許文献2）、磁化値 σ_{1000} が $20 \sim 50 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であって全Feに対して $0.5 \sim 10.0$ 原子%のチタンを含有する黒色磁性酸化鉄粒子粉末（特許文献3）、チタンを含有したマグネタイト粒子（特許文献4）が知られている。

【0013】

【特許文献1】

特開平1-298028号公報

【特許文献2】

特開平3-2276号公報

【特許文献3】

特開平8-34617号公報

【特許文献4】

特開2002-196528号公報

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

黒色度に優れるとともに、可及的に磁化値が低い鉄系黒色粒子粉末は、現在最も要求されているところであるが、未だ得られていない。

【0015】

即ち、前出特許文献1には、 Ti^{3+} を用いて水熱処理によってイルメナイト粒子粉末を得ることが記載されているが、水熱処理によって製造しており、工業的とは言い難い。

【0016】

前出特許文献2記載の非磁性粒子粉末は、 Fe_2TiO_5 を含有しているので磁化値は低いが、後出比較例に示す通り、着色力が低く、黒色度を満足するものとは言い難いものである。

【0017】

前出特許文献3記載の黒色磁性酸化鉄粒子粉末は、Ti含有量が0.5～10原子%であり、また、磁場1kOeにおける磁化値 σ_{1000} が20～50emu/gと磁化値が高く、非磁性のシステムに十分適合できるとは言い難いものである。

【0018】

前出特許文献4記載には磁化が40emu/g以下の金属酸化物を含有する黒色トナーが記載されているが、実施例にはTi含有マグネタイト粒子粉末が用いられており、該Ti含有マグネタイト粒子は平均粒子径が大きく、満足する着色力を得難いものである。

【0019】

そこで、本発明は、黒色度に優れると共に、磁化値が低い鉄系黒色粒子粉末を得ることを技術的課題とする。

【0020】

【課題を解決する為の手段】

前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0021】

即ち、本発明は、 FeTiO_3 — Fe_2O_3 固溶体又は FeTiO_3 — Fe_2O_3 固溶体と Fe_3O_4 — γ — Fe_2O_3 固溶体との混合組成からなる鉄系黒色粒子粉末であり、該鉄系黒色粒子粉末のTi含有量が全Feに対してTi換算で10.0～40.0原子%であり、飽和磁化値が5～40Am²/kgであり、黒色度L*値が6～13であり、平均粒子径が0.04～0.24μmであることを特徴とする鉄系黒色粒子粉末である（本発明1）。

【0022】

また、本発明は、0.1～20重量%の青色顔料を含有する本発明1の鉄系黒色粒子粉末である（本発明2）。

【0023】

また、本発明は、本発明1又は本発明2の鉄系黒色粒子粉末を用いることを特徴とする黒色トナーである。

【0024】

本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

【0025】

先ず、本発明に係る鉄系黒色粒子粉末について述べる。

【0026】

本発明に係る鉄系黒色粒子粉末は、 $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体又は $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体と $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体との混合組成からなる。 Fe_2O_3 単独 (FeTiO_3 を含有しない) の場合には、赤色であって本発明の目的とする黒色度が得られない。 FeTiO_3 単独 (Fe_2O_3 を含有しない) の場合には、より高温での熱処理が必要となり得られる粒子は粒子径が大きくなるため、所望の着色力が得られない。

【0027】

本発明に係る鉄系黒色粒子粉末の $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体の含有量は、後出するX線回折のピーク強度において、 $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ の (104) 面のピーク強度に対して $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ の (220) 面のピーク強度が 1 : 0.01 ~ 1 : 0.5 が好ましい。0.5 を越える場合には、磁化値が高くなり、現行の非磁性トナーを用いるシステムに適合させることが困難である。より好ましくは 1 : 0.05 ~ 1 : 0.45 である。

【0028】

本発明に係る鉄系黒色粒子粉末の Ti 含有量は 10.0 ~ 40.0 原子%である。10 原子%未満の場合には、磁化値が高くなり、現行の非磁性トナーを用いるシステムに適合させることが困難である。40 原子%を越える場合には、未反応の Ti 化合物が残存するため、所望の黒色度と着色力とが得られない。より好ましくは 20 ~ 33.3 原子%である。

【0029】

本発明に係る鉄系黒色粒子粉末の飽和磁化値は $5 \sim 40 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ である。

飽和磁化値が $5 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ 未満の場合には、 Fe_2TiO_5 などの不純物相が生成するため所望の黒色度が得られない。 $40 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ を越える場合には、現行の非磁性トナーを用いるシステムに適合させることが困難であり、所望の画像濃度を得にくくなり、またカブリの発生が見られるようになる。好ましくは $5 \sim 30 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ 、より好ましくは $5 \sim 25 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ である。

【0030】

本発明に係る鉄系黒色粒子粉末の黒色度 L^* は $6 \sim 13$ である。黒色度 L^* が 13 を越える場合には、黒色度に優れるとは言い難く黒色顔料として使用することができない。 6 未満の場合には工業的に製造することができない。好ましくは $6 \sim 11$ である。

【0031】

本発明に係る鉄系黒色粒子粉末の平均粒子径は $0.04 \sim 0.24 \mu\text{m}$ である。平均粒子径が $0.04 \mu\text{m}$ 未満の場合には、所望の黒色度が得られない。 $0.24 \mu\text{m}$ を越える場合には、所望の着色力が得られない。より好ましくは $0.08 \sim 0.20 \mu\text{m}$ である。

【0032】

本発明に係る鉄系黒色粒子粉末の BET 比表面積値は $6 \sim 30 \text{ m}^2 / \text{g}$ が好ましい。BET 比表面積値が $6 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の場合には、非磁性黒色粒子粉末が粗大であったり、粒子及び粒子相互間で焼結が生じた粗大粒子となり着色力が低下する。 $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ を越える場合には、所望の黒色度を得ることが困難となる。好ましくは $7 \sim 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、より好ましくは $8 \sim 16 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。

【0033】

本発明に係る鉄系黒色粒子粉末の着色力は、後述する評価法の展色で示した場合、 $35 \sim 45$ が好ましい。着色力が 45 を越える場合には、該非磁性黒色粒子粉末を用いた非磁性黒色トナーの使用した場合に、十分な画像濃度を得ることが困難である。着色力が 35 未満の非磁性黒色粒子粉末は工業的に製造することができない。より好ましくは $35 \sim 42$ である。

【0034】

本発明 2 に係る鉄系黒色粒子粉末は、 $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体又は F

FeTiO_3 - Fe_2O_3 固溶体と Fe_3O_4 - γ - Fe_2O_3 固溶体との混合組成に、青色顔料を含有することが好ましい。青色顔料を含有させることによって、黒色度と着色力がより向上する。

【0035】

本発明 2 に係る鉄系黒色粒子粉末の青色顔料の含有量は 0.1～20 重量%が好ましい。0.1 重量%未満では黒色度に与える影響が小さい。20 重量%を越えるとその青色顔料の色相に近くなる。より好ましくは 1～10 重量%である。

【0036】

本発明 3 に係る鉄系黒色粒子粉末は、組成、平均粒子径、磁化値は前記とほぼ同程度であり、黒色度 L^* は 6～12 が好ましく、より好ましくは 6～10 であり、着色力は、後述する評価法の展色で示した場合、30～42 が好ましい。

【0037】

本発明における青色顔料は公知のもので良く、例えばアルカリブルー、フタロシアニンブルー、コバルトブルー、ウルトラマリンブルー等が挙げられる。

【0038】

なお、本発明に係る鉄系黒色粒子粉末は、鉄、チタン以外に Mg、Al、Si、P、Mn、Co、Ni、Cu 及び Zn から選ばれる 1 種又 2 種以上の元素を鉄とチタンの全量に対して 0～10 原子%含んでも良い。

【0039】

次に、本発明に係る鉄系黒色粒子粉末の製造法について述べる。

【0040】

本発明に係る鉄系黒色粒子粉末は、 Fe^{2+} 含有量が FeO 換算で 17～28 重量%のマグネタイト粒子を用い、該粒子表面をチタン化合物で被覆し、次いで、非酸化性雰囲気下で 700～850℃の温度範囲で加熱焼成した後、粉碎して得ることができる。

【0041】

本発明におけるマグネタイト粒子の Fe^{2+} 含有量が FeO 換算で 17 重量%未満の場合には、不要な相が生成するため黒色度が低下する。28 重量%を越えるマグネタイトは工業的に製造することが困難である。より好ましくは 18～2

7重量%である。

【0042】

本発明におけるマグネタイト粒子粉末は、平均粒子径 $0.03 \sim 0.2 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.04 \sim 0.18 \mu\text{m}$ であり、BET比表面積値 $7.5 \sim 50 \text{m}^2/\text{g}$ が好ましく、より好ましくは $8 \sim 30 \text{m}^2/\text{g}$ である。

【0043】

前記マグネタイト粒子粉末は、常法によって得ることができるが、例えば、第一鉄塩水溶液とアルカリ水溶液とを反応して得られた水酸化第一鉄塩コロイドを含む第一鉄塩反応溶液に酸素含有ガスを通気することによって得ることができる。

【0044】

本発明に用いるチタン化合物としては、硫酸チタニル、四塩化チタン、三酸化チタンを挙げることができる。

【0045】

前記チタン化合物の添加量は、Feに対して $10 \sim 40$ 原子%が好ましい。より好ましくは $20 \sim 33.3$ 原子%である。

【0046】

マグネタイト粒子粉末に対するチタン化合物の被覆は、マグネタイト粒子を含有する水懸濁液に前記チタン化合物を添加し、水酸化アルカリ水溶液、炭酸アルカリ水溶液等を用いて、マグネタイト粒子の粒子表面にチタン化合物を被覆させる。なお、被覆反応では反応溶液のpH値を低下させないで、チタン化合物の添加直後の反応pHを維持させることが好ましい。

【0047】

なお、前記異種金属元素を含有させる場合には、予めマグネタイト粒子中に含有させておいても良く、又はマグネタイト粒子の表面にチタン化合物を被覆させた水溶液に各種金属元素からなる塩、又は各種金属元素を含有する溶液を添加しても良い。

【0048】

本発明における加熱焼成の雰囲気は非酸化性雰囲気下が好ましく、酸化性雰囲気

気下では、高い黒色度を有する鉄系黒色粒子粉末を得ることが困難である。

【0049】

本発明における加熱焼成の温度範囲は650～880℃が好ましく、650℃未満の場合には、マグネタイト粒子とTi化合物の固相反応が不十分となり、目的とする鉄系黒色粒子粉末を得ることが困難であり、880℃を越える場合には、不要な相が生成するため好ましくない。より好ましくは700～850℃である。

【0050】

本発明2に係る鉄系黒色粒子粉末は、前記粉砕時に青色顔料を添加して混合・粉砕して得ることができる。

【0051】

本発明2に係る青色顔料を含有する鉄系黒色粒子粉末は、 $\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体又は $\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体と $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体との混合組成物と青色顔料とが混在していても良く、又は、 $\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体又は $\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体と $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体の粒子表面に付着していてもよい。更に、鉄系黒色粒子粉末の粒子表面に糊剤を付着させ、該付着糊剤を介して青色顔料を付着又は被覆させても良い。なお、糊剤としては、アルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンを使用することができる。

【0052】

次に、本発明に係る鉄系黒色粒子粉末を配合した非磁性トナーについて述べる。

【0053】

本発明における黒色磁性トナーは、本発明に係る鉄系黒色粒子及び結着剤樹脂からなり、必要に応じて離型剤、着色剤、荷電制御剤、その他の添加剤等を含有してもよい。

【0054】

黒色非磁性トナーは、平均粒子径が通常3～15 μm 、好ましくは5～12 μm である。

【0055】

結着剤樹脂と鉄系黒色粒子との割合は、結着剤樹脂100重量部に対して鉄系黒色粒子粉末通常0.1～900重量部、好ましくは17～185重量部である。

【0056】

結着剤樹脂としては、ポリエステル樹脂やスチレン-アクリル共重合樹脂、スチレン、アクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステル等のビニル系単量体を重合又は共重合したビニル系重合体を使用できる。上記スチレン単量体としては、例えばスチレン及びその置換体がある。上記アクリル酸アルキルエステル単量体としては、例えばアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等がある。上記共重合体は、スチレン系成分を50～95重量%含むことが好ましい。

【0057】

結着剤樹脂は、必要により、上記ビニル系重合体とともに、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂等を併用することができる。

【0058】

次に、本発明における黒色非磁性トナーの製造法について述べる。

【0059】

本発明における黒色非磁性トナーは、所定量の結着剤樹脂と所定量の非磁性黒色粒子とを混合、加熱、混練、粉碎による公知の方法によって行うことができる。具体的には、非磁性黒色粒子と結着剤樹脂とを、必要により更に離型剤、着色剤、荷電制御剤、その他の添加剤等を添加した混合物を混合機により十分に混合した後、加熱混練機によって結着剤樹脂中に非磁性黒色粒子等を分散させ、次いで、冷却固化して樹脂混練物を得、該樹脂混練物を粉碎及び分級を行って所望の粒子サイズとすることにより得られる。

【0060】

前記混合機としては、ヘンシェルミキサー、ボールミル等を使用することが出来る。前記加熱混練機としては、ロールミル、ニーダー、二軸エクストルuder等を使用することが出来る。前記粉碎は、カッターミル、ジェットミル等の粉碎

機によって行うことができ、公知の風力分級等により行うことが出来る。

【0061】

黒色磁性トナーを得る他の方法として、懸濁重合法又は乳化重合法がある。懸濁重合法においては、重合性単量体と黒色磁性酸化鉄粒子とを、必要により更に、着色剤、重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤を添加した混合物を溶解又は分散させた単量体組成物を、懸濁安定剤を含む水相中に攪拌しながら添加して造粒し、重合させて所望の粒子サイズとすることにより得られる。乳化重合法においては、単量体と非磁性黒色粒子とを、必要により更に着色剤、重合開始剤などを水中に分散させて重合を行う過程に乳化剤を添加することによって所望の粒子サイズとすることにより得られる。

【0062】

【発明の実施の形態】

本発明の代表的な実施の形態は、次の通りである。

【0063】

粒子の平均粒子径は、いずれも電子顕微鏡写真に示される粒子350個の粒子径をそれぞれ測定し、その平均値で示した。

【0064】

粒子の構成相は、X線回折（管球：Cu）によって同定した。また、 FeTiO_3 - Fe_2O_3 固溶体と Fe_3O_4 - γ - Fe_2O_3 固溶体のピーク強度比は、 FeTiO_3 - Fe_2O_3 固溶体の（104）面のピーク強度に対する Fe_3O_4 - γ - Fe_2O_3 固溶体の（220）面のピーク強度から計算して求めた。

【0065】

比表面積値は、「Mono Sorb MS-II」（湯浅アイオニックス（株）製）を用いてBET法により測定した値で示した。

【0066】

鉄系黒色粒子粉末の磁気特性は「振動試料型磁力計VSM-3S-15」（東英工業（株）製）を用いて磁場796 kA/m（10 kOe）下で測定した値である。

【0067】

鉄系黒色粒子粉末のTi及びAl、Si、Cu等の異種金属元素の含有量は、「蛍光X線分析装置 RIX-2100型」（理学電機工業（株）製）を用い検量線法により、測定した。

【0068】

Fe²⁺含有量は、下記の化学分析法により求めた値で示した。

【0069】

即ち、不活性ガス雰囲気下において、黒色磁性酸化鉄粒子又は鉄系黒色粒子粉末0.5gに対しリン酸と硫酸を2:1の割合で含む混合溶液25ccを添加し、前記黒色磁性酸化鉄粒子又は鉄系黒色粒子粉末を溶解する。この溶解水溶液の希釈液に指示薬としてジフェニルアミンスルホン酸を数滴加えた後、重クロム酸カリウム水溶液を用いた酸化還元滴定を行った。上記希釈液が紫色を呈した時を終点とし、該終点に至るまでに使用した重クロム酸水溶液の量から計算して求めた。

【0070】

鉄系黒色粒子粉末の黒色度は、試料0.5gとヒマシ油0.5mlとをフーバー式マラーで練ってペースト状とし、このペーストにクリアラッカー4.5gを加え、混練、塗料化してキャストコート紙上に150μm(6mil)のアプリケーターを用いて塗布した塗布片（塗膜厚み：約30μm）を作製し、該塗布片について、分光色彩計カラーガイド（BYK-Gardner GmbH製）を用いて測色し、JIS Z 8929に定めるところに従って表色指数（L*値）で示した。

【0071】

鉄系黒色粒子粉末の着色力は、試料0.5g、ヒマシ油0.5ml及び二酸化チタン1.5gをフーバー式マラーで練ってペースト状とし、このペーストにクリアラッカー4.5gを加え、混練、塗料化してキャストコート紙上に150μm(6mil)のアプリケーターを用いて塗布した塗布片（塗膜厚み：約30μm）を作製し、該塗布片について、分光色彩計カラーガイド（BYK-Gardner GmbH製）を用いて測色し、JIS Z 8929に定めるところに従って表色指数（L*値）で示した。

【0072】

黒色トナーを用いた画像濃度は、製造した黒色トナーを電子写真プリンター（沖電気工業製 MICROLINE 600CL）を用いてベタ黒（A4）を印刷したものを用いて、そのベタ黒の画像濃度を RD914（商品名、MACBETH 社製）により測定した。数値が高い方がより画像濃度に優れることを示す。

【0073】

黒色トナーを用いたカブリは、上述の電子写真用トナーの黒色度の測定に使用したベタ黒（A4）を用い、カブリの有無を目視により観察し、下記4段階で評価した。

- ◎：非常に良好（未発生）
- ：良好（ほとんど発生せず）
- △：実用可（軽微な発生が見られる）
- ×：実用不可

【0074】

<鉄系黒色粒子粉末の製造>

球状マグネタイト粒子粉末（平均粒子径 $0.15\mu\text{m}$ 、BET比表面積 $10.8\text{m}^2/\text{g}$ 、FeO含有量 25.6重量%）10kgを含有する水懸濁液に、硫酸チタニル 38.9molを含有する水溶液（マグネタイト粒子粉末の全Feに対してTi換算で30原子%に相当する。）を添加する。尚、添加時に反応溶液のpHが低下しないように該混合液中にNaOHを添加した。次いで、混合溶液のpH値を8.0に調整してマグネタイト粒子の粒子表面にチタンの含水酸化物を沈着させた後、濾別、水洗、乾燥して粒子表面がチタンの含水酸化物で被覆されている球状黒色磁性酸化鉄粒子粉末を得た。

【0075】

上記粒子表面がチタンの含水酸化物で被覆されている球状黒色磁性酸化鉄粒子粉末10kgをN₂ガス流下750℃で60分間加熱焼成した後、シンプソンミックスマラー（サンドミルMPUV-2：（株）松本鋳鉄工所製）で線荷重 30kg/cmで60分間処理して、鉄系黒色粒子粉末を得た。

【0076】

得られた鉄系黒色粒子粉末の Ti 量は全 Fe に対して 29.9 原子%であった。飽和磁化値 σ_s は $10.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であり、黒色度を表す L^* 値が 9.7 であり、着色力は 40.4 であった。平均粒子径は図 1 の電子顕微鏡写真に示す通り $0.17 \mu\text{m}$ であり、図 2 の X 線回折図に示す通り、 $FeTiO_3-Fe_2O_3$ 固溶体と $Fe_3O_4-\gamma-Fe_2O_3$ 固溶体の混合物であった。 $FeTiO_3-Fe_2O_3$ の (104) 面に対する $Fe_3O_4-\gamma-Fe_2O_3$ の (220) 面のピーク強度は 1 : 0.09 であった。

【0077】

<電子写真用トナーの製造>

ここに得た鉄系黒色粒子粉末を用いて、下記混合割合でヘンシェルミキサーにより混合した組成物を、二軸押し出し混練機（栗本鉄鋼社製 商品名：S-1）を用いて熔融混練し、混練物を冷却後、微粉碎した。これを体積平均粒子径 $8 \sim 10 \mu\text{m}$ （コールカウター社製 商品名：Multisizer で測定）に分級し、さらに得られたトナー粉 100 重量部に対して、疎水性シリカ微粉末（日本アエロジル社製 商品名：RX-200）0.5 重量部を外添処理し、電子写真用トナーを得た。

【0078】

スチレン-アクリル系共重合樹脂	100 重量部、
（ハイマー SB-308：三洋化成工業株式会社製）	
鉄系黒色粒子粉末	25 重量部、
負荷電制御剤	0.5 重量部、
（BONTRON E-84：オリエント化学工業株式会社製）	
低分子量ワックス	5 重量部。
（ビスコール 550-P：三洋化成工業株式会社製）	

【0079】

得られた電子写真用トナーは、初期画像濃度は 1.45 で、カブリの発生はなかった（4 段階のうち◎）。

【0080】

【作用】

本発明に係る鉄系黒色粒子粉末が黒色度に優れるのは、 Fe^{2+} の多いマグネタイトを用いたことによって、加熱処理を行っても黒色度を阻害する不要な相が生成しないことによるものと推定している。

【0081】

本発明に係る鉄系黒色粒子粉末が黒色度に優れるとともに、磁化値が低い理由として、マグネタイトの存在量を可及的に少なくしたことによるものと推定している。

【0082】

更に、本発明においては、青色顔料を混在させることによって、黒色度と着色力がより向上するものである、

【0083】

【実施例】

次に、実施例及び比較例を示す。

【0084】

実施例 1～9、比較例 2～8

マグネタイトの種類、チタン化合物の添加量、加熱焼成処理の温度を種々変化させた以外は前記発明の実施の形態と同様にして鉄系黒色粒子粉末を得た。

【0085】

このときの製造条件を表 1 に、得られた非磁性黒色粒子粉末の諸特性を表 2 に示す。

【0086】

比較例 1（特開平 3-2276 号公報の実施例 1 の追試実験）

粒状マグネタイト粒子粉末（平均粒子径 $0.2\ \mu\text{m}$ 、磁化値 $85.0\ \text{emu/g}$ ） $100\ \text{g}$ を TiOSO_4 を $0.26\ \text{mol}$ 含有する水溶液中（ $\text{Ti}/\text{Fe} = 20.0$ 原子％に相当する。）に分散混合し、次いで、該混合液中に NaOH を添加して中和し、 $\text{pH} 8$ において粒子表面に Ti の水酸化物を沈着させた後、濾別、乾燥した。得られた粒子表面が Ti の水酸化物で被覆されている粒状マグネタイト粒子粉末の Ti （IV）量は、蛍光 X 線分析の結果、 Fe （II）及び Fe （III）に対し 21.0 原子％であった。

【0087】

上記粒子表面がTiの水酸化物で被覆されている粒状マグネタイト粒子粉末50gをN₂ガス流下750℃で120分間加熱焼成した後、粉碎して黒色粒子粉末を得た。

【0088】

得られた黒色粒子粉末のTi量は全Feに対して21.0原子%であった。また飽和磁化値 σ_s が0.6Am²/kgであり、黒色度を表すL*値が14.1であり、着色力は46.9であった。平均粒子径は0.25μmであり、図3のX線回折図に示す通り、Fe₂O₃-FeTiO₃固溶体とFe₂TiO₅との混合物であった。

【0089】

このときの製造条件を表1に、得られた鉄系黒色粒子粉末の諸特性を表2に示す。

【0090】

【表 1】

	マグネタイト粒子の特性					Ti化合物による被覆処理		異種金属		熱処理	
	種類	平均粒子径 (μm)	BET (m^2/g)	FeO (wt%)	飽和磁化値 σ_s (Am^2/kg)	種類	Ti/全Fe (原子%)	種類	添加量 (原子%)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (分)
実施の形態	球状マグネタイト	0.15	10.8	25.6	82	TiOSO ₄	30	--	--	750	60
実施例 1	球状マグネタイト	0.18	9.7	26.0	83	TiCl ₄	30	--	--	750	60
実施例 2	球状マグネタイト	0.15	10.8	25.6	82	TiOSO ₄	21	--	--	750	60
実施例 3	球状マグネタイト	0.10	14.8	25.1	82	TiCl ₄	26	--	--	750	60
実施例 4	球状マグネタイト	0.10	14.8	25.1	82	TiOSO ₄	12	--	--	750	60
実施例 5	球状マグネタイト	0.04	29.7	18.2	80	TiCl ₄	35	--	--	750	60
実施例 6	球状マグネタイト	0.10	14.8	25.1	82	TiCl ₄	30	Si	1	750	60
実施例 7	球状マグネタイト	0.15	10.8	25.6	82	TiOSO ₄	30	Cu	5	750	60
実施例 8	球状マグネタイト	0.15	10.8	25.6	82	TiOSO ₄	24	Al	8	750	60
実施例 9	八面体マグネタイト	0.17	8.1	26.7	85	TiCl ₄	30	--	--	750	60
比較例 1	粒状マグネタイト	0.20	7.9	16.5	85	TiOSO ₄	20	--	--	750	120
比較例 2	球状マグネタイト	0.10	14.7	13.4	80	TiCl ₄	30	--	--	750	60
比較例 3	球状マグネタイト	0.02	52.3	10.7	75	TiOSO ₄	30	--	--	750	60
比較例 4	球状マグネタイト	0.23	7.1	26.2	88	TiOSO ₄	30	--	--	750	60
比較例 5	球状マグネタイト	0.15	10.8	25.6	82	TiOSO ₄	8	--	--	750	60
比較例 6	球状マグネタイト	0.15	10.8	25.6	82	TiOSO ₄	50	--	--	750	60
比較例 7	球状マグネタイト	0.15	10.8	25.6	82	TiCl ₄	30	--	--	600	60
比較例 8	球状マグネタイト	0.15	10.8	25.6	82	TiCl ₄	30	--	--	900	60

【0091】

【表2】

鉄系黒色粒子粉末の諸特性									
	平均 粒子径 μm	組成	ピーク 強度比	Ti/全Fe 原子%	異種元素 原子%	BET 比表面積 m ² /g	飽和 磁化値 (Am ² /kg)	黒色度 L*	着色力
実施例 1	0.17	Fe ₂ O ₃ -FeTiO ₃ +Fe ₃ O ₄ -γ-Fe ₂ O ₃	1:0.09	29.9	--	9.0	10.5	9.7	40.4
実施例 2	0.20	Fe ₂ O ₃ -FeTiO ₃ +Fe ₃ O ₄ -γ-Fe ₂ O ₃	1:0.12	29.8	--	7.1	14.9	9.2	41.3
実施例 3	0.16	Fe ₂ O ₃ -FeTiO ₃ +Fe ₃ O ₄ -γ-Fe ₂ O ₃	1:0.29	21.8	--	10.2	32.0	9.3	38.7
実施例 4	0.12	Fe ₂ O ₃ -FeTiO ₃ +Fe ₃ O ₄ -γ-Fe ₂ O ₃	1:0.22	25.7	--	11.8	21.8	9.9	39.6
実施例 5	0.11	Fe ₂ O ₃ -FeTiO ₃ +Fe ₃ O ₄ -γ-Fe ₂ O ₃	1:0.40	12.0	--	13.2	38.8	10.7	38.9
実施例 6	0.08	Fe ₂ O ₃ -FeTiO ₃	-	34.6	--	18.7	5.8	12.3	40.9
実施例 7	0.11	Fe ₂ O ₃ -FeTiO ₃ +Fe ₃ O ₄ -γ-Fe ₂ O ₃	1:0.08	29.6	Si:1.0	13.0	11.2	10.3	39.8
実施例 8	0.17	Fe ₂ O ₃ -FeTiO ₃ +Fe ₃ O ₄ -γ-Fe ₂ O ₃	1:0.07	29.8	Cu:4.8	8.8	9.1	8.9	39.0
実施例 9	0.18	Fe ₂ O ₃ -FeTiO ₃ +Fe ₃ O ₄ -γ-Fe ₂ O ₃	1:0.07	23.9	Al:7.9	8.1	9.3	11.1	41.2
比較例 1	0.19	Fe ₂ O ₃ -FeTiO ₃ +Fe ₃ O ₄ -γ-Fe ₂ O ₃	1:0.15	29.9	--	7.6	16.6	9.5	41.0
比較例 2	0.25	Fe ₂ O ₃ -FeTiO ₃ +Fe ₂ TiO ₅	-	21.0	--	5.8	0.6	14.1	46.9
比較例 3	0.12	Fe ₂ O ₃ -FeTiO ₃ +Fe ₂ TiO ₅	-	29.8	--	12.6	0.2	14.3	46.2
比較例 4	0.15	Fe ₂ O ₃ -FeTiO ₃ +Fe ₂ TiO ₅	-	29.9	--	10.1	0.4	16.5	44.4
比較例 5	0.26	Fe ₂ O ₃ -FeTiO ₃ +Fe ₃ O ₄ -γ-Fe ₂ O ₃	1:0.14	30.0	--	5.2	15.2	9.1	46.0
比較例 6	0.11	Fe ₂ O ₃ -FeTiO ₃ +Fe ₃ O ₄ -γ-Fe ₂ O ₃	1:0.41	7.9	--	14.0	42.4	11.0	41.9
比較例 7	0.18	Fe ₂ O ₃ -FeTiO ₃ +Fe ₃ O ₄ -γ-Fe ₂ O ₃	1:0.20	49.3	--	12.2	4.6	15.2	48.1
比較例 8	0.12	Fe ₂ O ₃ -FeTiO ₃ +Fe ₃ O ₄ -γ-Fe ₂ O ₃	1:0.47	30.0	--	14.1	46.9	16.0	51.2
比較例 9	0.25	Fe ₂ O ₃ -FeTiO ₃ +Fe ₂ TiO ₅	-	29.8	--	5.6	1.8	13.8	46.8

【0092】

なお、比較例6及び7では、 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeTiO}_3$ と Fe_3O_4 との混合組成以外に、未反応のTi化合物が残存していた。

【0093】

実施例 10～14

前記実施例 1 乃至 5 の粉碎処理時に各青色顔料を添加した以外は前記実施例 1 乃至 5 と同様にして非磁性黒色粒子粉末を得た。

【0094】

このときの製造条件及び得られた鉄系黒色粒子粉末の諸特性を表 3 に示す。

【0095】

【表 3】

	鉄チタン複合酸化物	青色顔料		含有状態	BET比表面積 (m^2/g)	飽和磁化値 (Am^2/kg)	黒色度 L^*	着色力
		種類	添加量(wt%)					
実施例10	実施例1	Cuフタロシアニン	5	表面コート	7.4	13.8	7.7	39.7
実施例11	実施例2	アルカリブルー	10	混在	16.3	28.9	6.8	35.2
実施例12	実施例3	アルカリブルー	0.5	表面コート	11.7	21.7	9.4	38.9
実施例13	実施例4	Cuフタロシアニン	10	表面コート	13.8	35.0	8.2	36.5
実施例14	実施例5	Cuフタロシアニン	3	混在	19.9	5.6	10.8	40.6

【0096】

＜非磁性トナーの作製＞

非磁性黒色粒子粉末の種類を種々変化させた以外は、前記発明の実施の形態と

同様にして非磁性トナーを得た。

【0097】

このときの処理条件及び得られた非磁性黒色トナーの諸特性を表4に示す。

【0098】

【表4】

	用いた鉄系黒色粒子	トナーの諸特性		
		飽和磁化値 (Am ² /kg)	初期画像濃度	カブリ
実施の形態	実施の形態	2.0	1.45	◎
実施例 15	実施例 1	2.9	1.40	◎
実施例 16	実施例 2	6.1	1.50	○
実施例 17	実施例 3	4.2	1.45	○
実施例 18	実施例 4	7.4	1.50	○
実施例 19	実施例 5	1.1	1.45	○
実施例 20	実施例 6	2.1	1.45	◎
実施例 21	実施例 7	1.7	1.50	◎
実施例 22	実施例 8	1.8	1.40	◎
実施例 23	実施例 9	3.2	1.40	◎
実施例 24	実施例 10	2.6	1.45	◎
実施例 25	実施例 11	5.5	1.60	○
実施例 26	実施例 12	4.2	1.50	○
実施例 27	実施例 13	6.7	1.60	○
実施例 28	実施例 14	1.1	1.40	○
比較例 9	比較例 1	0.1	1.15	◎
比較例 10	比較例 2	0.0	1.15	◎
比較例 11	比較例 3	0.1	1.25	○
比較例 12	比較例 4	4.6	1.05	◎
比較例 13	比較例 5	8.1	1.20	△
比較例 14	比較例 6	0.9	1.10	○
比較例 15	比較例 7	9.0	1.00	×
比較例 16	比較例 8	0.3	1.15	◎

【0099】

【発明の効果】

本発明に係る鉄系黒色粒子粉末は、黒色度に優れ、可及的に磁化値が低いので、黒色を呈する顔料及び塗料、樹脂組成物の着色用材料、充填材等として好適である。

【0100】

本発明に係る鉄系黒色粒子粉末を用いて製造した黒色非磁性トナーは、高い黒色度を有すると共に、磁化値が低いので、非磁性トナーとして好適である。

【図面の簡単な説明】

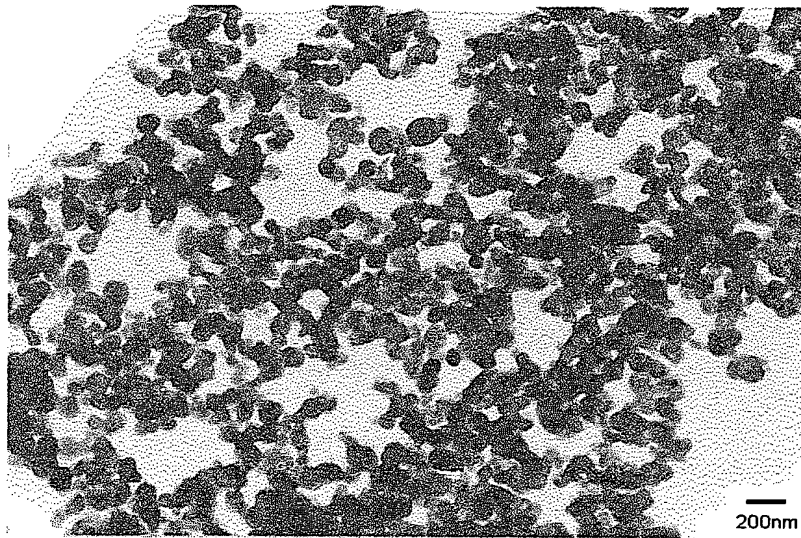
【図1】 発明の実施の形態で得られた非磁性黒色粒子粉末の電子顕微鏡写真である。(倍率20000)

【図2】 発明の実施の形態で得られた非磁性黒色粒子粉末のX線回折パターンである。

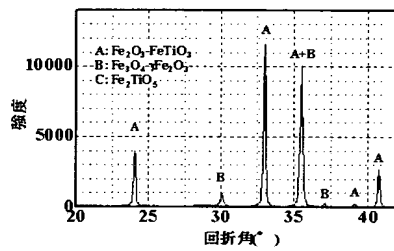
【図3】 比較例1で得られた非磁性黒色粒子粉末のX線回折パターンである。

【書類名】 図面

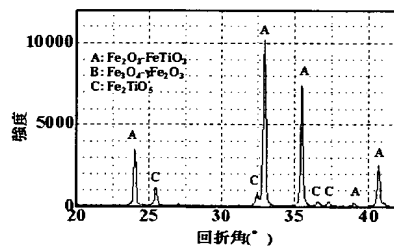
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、黒色度に優れると共に、可及的に磁化値が低い鉄系黒色粒子粉末を提供するものであり、当該鉄系黒色粒子粉末は、黒色を呈する顔料及び塗料、樹脂組成物の着色用材料等として使用することができ、殊に、非磁性黒色トナーに用いた場合には、黒色度に優れ、しかも磁化値が低い黒色トナーを提供することができる。

【解決手段】 FeTiO_3 — Fe_2O_3 固溶体又は FeTiO_3 — Fe_2O_3 固溶体と Fe_3O_4 — γ — Fe_2O_3 固溶体との混合組成からなる鉄系黒色粒子粉末であり、該鉄系黒色粒子粉末の Ti 含有量が全 Fe に対して Ti 換算で 10.0～40.0 原子%であり、飽和磁化値が $5\sim 40\text{ Am}^2/\text{kg}$ であり、黒色度 L* 値が 6～13 であり、平均粒子径が $0.04\sim 0.24\text{ }\mu\text{m}$ である鉄系黒色粒子粉末からなる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-310210
受付番号	50201606343
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成14年10月25日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年10月24日
-------	-------------

次頁無

特願 2002-310210

出願人履歷情報

識別番号

[000166443]

1. 変更年月日 2000年 4月17日
[変更理由] 住所変更
住 所 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号
氏 名 戸田工業株式会社
2. 変更年月日 2003年10月 2日
[変更理由] 住所変更
住 所 広島県広島市南区的場町一丁目2番21号
氏 名 戸田工業株式会社